

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**CERAMIC HEATER OF SILICON NITRIDE**

Patent Number: JP7272832  
Publication date: 1995-10-20  
Inventor(s): TAKENISHI SHINSUKE; others: 01  
Applicant(s):: KYOCERA CORP  
Requested Patent: ☐ JP7272832  
Application Number: JP19940062739 19940331  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H05B3/14 ; F23Q7/00 ; H05B3/48  
EC Classification:  
Equivalents: JP3121985B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To provide a silicon nitride ceramic heater excellent in the durability which is unlikely to generate cracks in the brazed part even though heat cycles are applied in the manufacturing processes or in service by giving a brazing material a Vickers hardness which lies below a specified value.

**CONSTITUTION:** A heater 1 made of silicon nitride series ceramic is structured so that a heat emitting body 3 is embedded in a ceramic base 2, at whose surface the two ends of the heat emitting body 3 are exposed to serve as lead takeout terminals 4, and with them leads 6 are joined by brazing 5. The brazing material 5 should chiefly contain one of Au-Ni, Au-Cu, Ag-Cu, Ag and also contain as an active metal at least one of Mo, V, Ti, Mn, Zr, Si, wherein the Vickers hardness should remain be low  $225\text{kg/mm}^2$ . The content of the active metal should preferably lie within 1-10%, more favorably within the range 1-5%.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-272832

(43) 公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/14	B	7512-3K		
F 2 3 Q 7/00	X			
H 0 5 B 3/48		7512-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-62739

(22) 出願日 平成6年(1994)3月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 竹西 進介

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72) 発明者 前田 康治

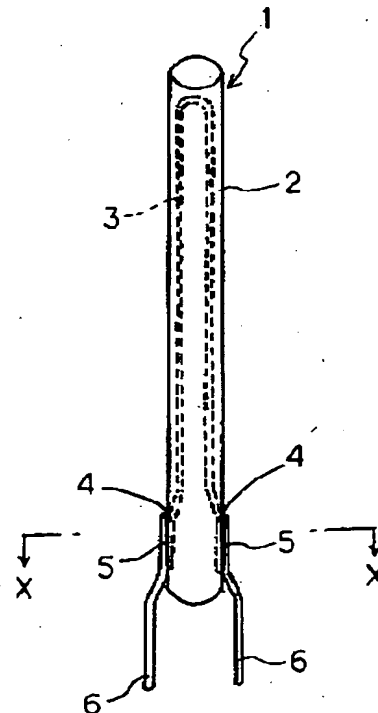
鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 窒化珪素質セラミックヒータ

(57) 【要約】

【構成】 窒化珪素質セラミック基体2中に発熱体3を埋設し、電極取り出し部4にロウ材5を用いてリード線6を固定するセラミックヒータにおいて、上記ロウ材5のビッカース硬度を $225 \text{ kg/mm}^2$ 以下とする。

【効果】 製造工程や使用時に熱サイクルが加わってもロウ付け部にクラックが生じにくく、耐久性の優れた窒化珪素質セラミックヒータ1を提供することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】窒化珪素質セラミックス中に発熱体を埋設し、電極取り出し部にロウ材を用いてリード線を固定したセラミックヒータにおいて、上記ロウ材のビッカース硬度を  $225 \text{ kg/mm}^2$  以下としたことを特徴とする窒化珪素質セラミックヒータ。

【請求項 2】上記ロウ材が、 $\text{Au-Ni}$ 、 $\text{Au-Cu}$ 、 $\text{Ag-Cu}$ 、 $\text{Ag}$  の一種を主成分とし、活性金属として  $\text{Mo}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Si}$  の少なくとも一種以上を含有することを特徴とする請求項 1 記載の窒化珪素質セラミックヒータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、石油ファンヒータ等の各種燃焼機器の点火用ヒータ、酸素センサ等の各種センサや測定機器の加熱用ヒータ、自動車用グロープラグ等に利用されるセラミックヒータに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、アルミナを主成分とするセラミックス中に、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$  等の高融点金属からなる発熱体を埋設してなるアルミナセラミックヒータが一般的に用いられている。

【0003】また、より高温用のヒータとして窒化珪素質セラミックスヒータも用いられている。この構造は、高融点金属線などからなる発熱体を窒化珪素質セラミックス中に埋設し、発熱体の両端を表面に露出させてリード取り出し部とし、銀等のロウ材によってこのリード取り出し部にリード線を接合したものである。

【0004】窒化珪素質セラミックヒータは、常温強度、高温強度が高く熱膨張率が小さいため、特に高温用ヒータとして利用価値が高く、ディーゼルエンジンの始動補助用グロープラグや燃焼器の点火用ヒータ、酸素センサ等の素子加熱用ヒータ等に用いられている（特公昭 62-19034 号、特公昭 63-51356 号公報等参照）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記窒化珪素質セラミックヒータにおいて、窒化珪素質セラミックス自体の熱膨張率は  $3.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  と小さいのに対し、リード線を接合するために用いる銀系のロウ材の熱膨張率は、 $17 \sim 24 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  と大きいものであった。そのために、ロウ付け後の冷却時や、使用時に熱サイクルが加わったような場合には、上記窒化珪素質セラミック基体とロウ材との熱膨張差によって応力が発生し、窒化珪素質セラミック基体のロウ付け部周辺にクラックが生じやすく、耐久性が低いという問題点があった。

【0006】なお、アルミナセラミックヒータでは、アルミナ自体の熱膨張率が  $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  と比較的高いことと、使用温度が低いことにより、上記のようなクラッ

クの問題が生じることはない。これに対し、窒化珪素質セラミックヒータを特に高温の用途に用いる場合に上記問題が顕著であった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、窒化珪素質セラミックヒータにおいて、リード線を接合するためのロウ材のビッカース硬度を  $225 \text{ kg/mm}^2$  以下としたことを特徴とする。

【0008】本発明によれば、ロウ材のビッカース硬度を  $225 \text{ kg/mm}^2$  以下と低くすることにより、熱膨張差により生じる応力をロウ材が吸収し、窒化珪素質セラミック基体のクラックを防止するようにしたのである。なお、ロウ材のビッカース硬度は、組成だけでなくロウ付け時の条件等によっても若干変動する。これに対し本発明では、最終的に形成されたロウ材のビッカース硬度のみが重要であり、このビッカース硬度を上記範囲内に制御すればクラックを防止できることを見出したのである。

【0009】また、本発明で用いる具体的な硬度の低いロウ材としては、 $\text{Au-Ni}$ 、 $\text{Au-Cu}$ 、 $\text{Ag-Cu}$ 、 $\text{Ag}$  の一種を主成分とし、活性金属として  $\text{Mo}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Si}$  の少なくとも一種以上を含有するものを用いる。ここで活性金属を添加するのはセラミックに対する濡れ性を良くするためである。

## 【0010】

【実施例】以下本発明の実施例を詳細に説明する。

【0011】図 1 に示すように、窒化珪素質セラミックヒータ 1 はセラミック基体 2 の内部に発熱体 3 を埋設し、該発熱体 3 の両端をセラミック基体 2 の表面に露出してリード取り出し部 4 とし、ここにロウ材 5 によってリード線 6 を接合してある。

【0012】上記セラミック基体 2 としては、窒化珪素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 60~90 重量%と、焼結助剤として  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  等の希土類元素酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の少なくとも一種以上を含み、残部が  $\text{SiO}_2$  等の不純物から成るものであって、必要に応じて、着色剤や熱膨張率調整剤として、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{MoC}$ 、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{WC}$  等の少なくとも一種を 4~10 重量%の範囲で含有したものを用いる。

【0013】また、窒化珪素質セラミックスの結晶粒径については、耐熱衝撃性、強度の点から針状をした  $\beta$  相粒子の長径を  $10 \mu\text{m}$  以下とすることが望ましい。さらに、水分等の染み込みを防止し、滑らかな表面粗さを得るためには緻密質体とすることが好ましい。

【0014】一方、内部に埋設する発熱体 3 としては、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ti}$  等の高融点金属単体、または  $\text{WC}$ 、 $\text{TiN}$  等の高融点金属化合物を用いる。さらに、セラミック基体と熱膨張率を合わせるために、上記高融点金属化合物の粉末に  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BN}$  等の粉末を添加してもよい。このような組成からなる発熱体 3 としては、上記材

料をペースト状として所定の発熱パターンとなるように印刷したり、あるいは高融点金属線をコイル状や板状等とし、その両端に高融点金属棒を接続して埋設し、該高融点金属棒の一部を露出させてリード取り出し部4として機能させる。

【0015】また、ロウ材5としては、Au-Ni, Au-Cu, Ag-Cu, Agの一種を主成分とし、活性金属としてMo, V, Ti, Mn, Zr, Siの少なくとも一種以上を含有するものであって、ビッカース硬度225 kg/mm<sup>2</sup>以下のものを用いる。ここで、活性金属を含有させるのは、セラミック基体2との濡れ性を高めるためであり、合計の含有量が1%未満では濡れ性を高める効果に乏しく、10%より多いとロウ付け時の作業温度が高くなるため、1~10%の範囲内が好ましく、より好適には1~5%の範囲が良い。なお、使用する雰囲気によって、Ag系のロウ材を用いるとマイグレーションを生じて短絡してしまう恐れがある場合は、Au系のロウ材を用いることが好ましい。

【0016】さらに、リード線6としてはNiの金属線を用いる。

【0017】また、本発明の他の実施例として、図2に電極取り出し部のみの断面図を示すように、セラミック基体2の表面に発熱体3を露出させてリード取り出し部4を形成し、この表面にロウ材5を介してFe基の金属板7を接合し、さらにこの金属板7の表面にロウ材5を介してリード線6を接合することもできる。

【0018】図2の構造では、リード線6とセラミック基体2の間に金属板7を介在させることにより、両者の熱膨張差を吸収し、高温での耐久性を向上させることができる。なお、このような金属板7はコパール等の、低熱膨張で、ロウ材5に溶出しにくいようなFe基金属を用いる。

【0019】図2のような接合構造の製造方法は、セラミック基体2を円柱状に加工し、内部に埋設した発熱体3を露出させてリード線取り出し部4とし、この表面にロウ材5を貼付し、さらに金属板7を載置して真空炉中で980~1300℃で処理してロウ付けを行えば良い。

【0020】また、ロウ材5として金属粉末を用いる場合は、所定量のバインダー及び溶剤を添加してペースト化したものをプリント法でリード取り出し部4上に形成し、1100~1500℃でメタライズ処理した後、コパール等のFe基金属板7を載置して真空炉中で980~1300℃で熱処理してロウ付けを行う。

【0021】なお、以上の実施例ではセラミック基体2

を円柱状に形成したものを示したが、この他に角柱状、平板状、筒状など用途に応じてさまざまな形状とすることができる。また、一つのセラミック基体2中に発熱体3を複数本備え、多層構造として各発熱体3同士を直列又は並列に接続するような構造としても良い。

#### 【0022】実験例

ここで、表1に示す種々の組成のロウ材を用いて、図2に示す本発明実施例の窒化珪素質セラミックヒータ1を試作し、クラックの発生状況と接合強度を調べる実験を行った。

【0023】得られた各試料について、まずロウ材5のビッカース硬度を測定した。それぞれロウ付けした金属板7を研削除去し、ロウ材5表面を粒径1μmのダイヤモンドペーストで鏡面研磨した後、ビッカース硬度を測定した。

【0024】また、クラック評価として、ロウ付け部をダイヤモンドカッターで切断し、粒径1μmのダイヤモンドペーストで切断面を鏡面研磨した後、金属顕微鏡でクラックの有無を観察し、クラックの存在するものは×、存在しないものは○とした。

【0025】さらに、ロウ付け強度としてピーリング評価を行った。これは、2×2mmの範囲にロウ付け部を形成して直径0.5mmのNiピンを接合し、このピンをロウ付け部に対して垂直方向に引っ張ってピンが剥がれた時の強度を測定したものである。

【0026】これらの結果は表1に示す通りであり、ビッカース硬度が225 kg/mm<sup>2</sup>以下のロウ材を用いればクラックの発生を防止できることがわかる。

【0027】また、マイグレーションを防ぐ観点からはAu系のロウ材を用いることが好ましいが、Au-Ni系についてNiの添加量を多くしたもの(Ni 6, 7, 8, 14, 15)は、Niの融点が高いためにロウ付け温度を高くしなければならず、その結果リード線6のNi成分が溶出して接合強度がピーリング評価で3 kgfより小さくなった。通常の使用をする場合、ピーリング評価で3 kgf以上必要であるため、これらの例は不適であった。さらに、Niの含有量を変化させた時のロウ材のビッカース硬度の変化を図3に示すように、Ni添加量に応じてビッカース硬度が変化するが、ビッカース硬度225 kg/mm<sup>2</sup>以下とし、ピーリング評価で3 kgf以上とするためにはNi含有量を25重量%以下とすれば良い。

#### 【0028】

【表1】

No	主成分組成 (wt%)		添加物組成 (wt%)		ロウ付け温度 (°C)	ビッカース硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	クラックの有無	ビード評価 (kgf)
1	Au	Ni	V	Mo	1200	100	○	8
2	95	5	2	1	1200	150	○	8
3	90	10	↑	↑	1100	180	○	7
4	85	15	↑	↑	1100	200	○	5
5	80	20	↑	↑	1250	215	○	4
* 6	75	25	↑	↑	1300	235	×	2
* 7	70	30	↑	↑	1400	240	×	1
* 8	60	40	↑	↑	1500	185	-	0
9	Au	Ni	V		1250	100	○	7
10	95	5	4		1200	150	○	7
11	90	10	↑		1150	180	○	6
12	85	15	↑		1150	200	○	5
13	80	20	↑		1300	225	○	3
* 14	75	25	↑		1400	245	×	1
* 15	60	40	↑		1500	190	-	0
16	Au	Cu	V	Mo	1000	100	○	8
17	48.5	48.5	2.	1	1100	120	○	8
18	70	27	↑	↑	1000	100	○	8
19	27	70	↑	↑				
20	Ag	Cu	Ti		990	100	○	6
21	96	0	4		900	120	○	5
22	70	26	↑					
23	Ag	Pd	Cu	Ti	V	Zr		
24	54	25	21	0.5	2	0.5	1000	120
25	52	20	28	0.5	2	0.5	980	110
26								
27	Ni	Cr	B	Fe	V	Si		
28	79.8	13.5	3.2	4	2	3.5	1150	705
29	87	7	3.0	3	2	4.5	1100	665
30							×	-
31							×	2

\* は本発明の範囲外である。

【0029】次に表1中No. 4, 5, 6のセラミックヒータについて、40～450℃の熱サイクルを500回処理した後のクラックの有無を調べた。それぞれ10本用意し、クラックの生じた本数を調べたところ、図4 30に示すような結果であった。この結果よりロウ材のビッカース硬度が225 kg/mm<sup>2</sup>よりも高い比較例 (No. 6) に比べ、ビッカース硬度の低い本発明実施例 (No. 4, 5) は熱サイクルに対してもクラックが生じにくいことがわかる。

#### 【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、窒化珪素質セラミックス中に発熱体を埋設し、電極取出部にロウ材を用いてリード線を固定したセラミックヒータにおいて、上記ロウ材としてビッカース硬度225 kg/mm<sup>2</sup>以下のものを用いたことによって、窒化珪素質セラミックスとロウ材との熱膨張差をロウ材自体が緩和するため、製造工程や使用時に熱サイクルを受けてもロウ付け部にクラックが生じにくく、耐久性の優れた窒化珪素

質セラミックヒータを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の窒化珪素質セラミックヒータを示す斜視図である。

【図2】図1中のX-X線断面に相当する、本発明の他の実施例を示す断面図である。

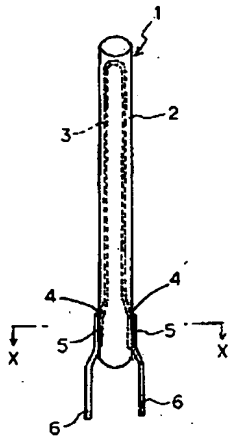
【図3】Au-Ni系ロウ材における、Ni含有量とビッカース硬度との関係を示すグラフである。

【図4】セラミックヒータにおける、熱サイクルとロウ付け部のクラック発生数の関係を示すグラフである。

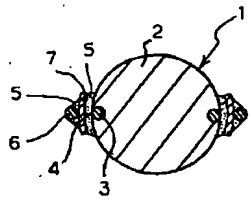
#### 【符号の説明】

- 1 : セラミックヒータ
- 2 : セラミック基体
- 3 : 発熱体
- 4 : リード取り出し部
- 5 : ロウ材
- 6 : リード線
- 7 : 金属板

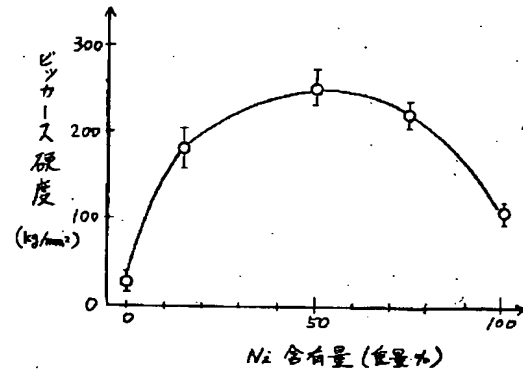
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

